DOI:10.11931/guihaia.gxzw202411053

羊开口化学成分及其抑制一氧化氮生成活性的研究

李 晶[1,2]，邹碧群[2,3]，曾思文[2,4]，王亚凤[2]，阳丙媛[2]，李桂勤[2]，刘章彬[2]，黄永林[2]，郭伦发[2]，葛 利[1]，何瑞杰[2*]，杨克迪[1,4*]

（1.广西大学医学院,南宁 530004；2.广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所，广西植物功能物质与资源持续利用重点实验室，广西 桂林 541006；3.桂林师范高等专科学校化学与药学系，广西 桂林 541199；4.广西大学化学化工学院，南宁 530004）

摘 要：为探明羊开口中的抗炎活性成分，该研究采用 Sephadex LH-20 柱层析和反相高效液相色谱（RP-HPLC）等技术，对羊开口的乙醇提取物进行系统的分离与纯化，基于质谱（MS）和核磁共振(NMR)波谱数据的综合分析,鉴定了所得化合物的结构。此外，利用脂多糖（LPS）诱导小鼠巨噬细胞 RAW 264.7 释放一氧化氮（NO）的模型，评估了化合物的抗炎活性。结果表明：（1）从羊开口中分离并鉴定了 19 个化合物，分别为 1,6-二-*O*-没食子酰-*β*-D-葡萄糖苷（**1**）、3,5-二甲氧基-4-羟基苯基丙三醇-9-*O*-*β*-D-吡喃葡萄糖苷（**2**）、（-）-表儿茶素没食子酸酯（**3**）、香草醛酸 4-*O*-*β*-D-葡萄糖苷（**4**）、杨梅素-3-*O*-*β*-D-葡萄糖苷（**5**）、6-*O*-没食子酰基葡萄糖（**6**）、3′-*O*-甲基鞣花酸-4-*O*-*α*-L-鼠李糖苷（**7**）、3,3′,4-*O*-三甲基鞣花酸-4-*O*-*α*-L-鼠李糖苷（**8**）、3,3′,4- *O*-三甲基鞣花酸-4′-*O*-芸香糖苷（**9**）、3,3′-*O*-二甲基鞣花酸-4-*O*-*β*-D-葡萄糖苷（**10**）、原儿茶酸（**11**）、原儿茶醛（**12**）、*β*-D-吡喃葡萄糖氧基苯乙腈（**13**）、1-*O*-苯甲酰肌醇（**14**）、2α-羟基乌苏酸（**15**）、熊果酸（**16**）、木栓酮（**17**）、α-香树脂醇（**18**）、harprogenin-28-*β*-D-glucopyranosylester（**19**）。除了化合物 **6**、**10**、**18** 外，其余化合物均为首次从该种植物中分离得到。（2）化合物 **12** 对 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞释放 NO 具有显著的抑制作用，其 IC_{50} 值为 18.2 μmol • L^{-1}。该研究为羊开口的抗炎作用的深入研究提供科学依据。

关键词：羊开口，野牡丹属，一氧化氮抑制活性，化学成分，结构鉴定

中图分类号：Q946 **文献标识码：**A **文章编号：**

Chemical constituents from the roots of *Melastoma normale* and their nitric oxide inhibitory activities

LI Jing[1,2], ZOU Biqun[2,3], ZENG Siwen[2,4], WANG Yafeng[2], YANG Bingyuan[2], LI Guiqin[2], LIU Zhangbin[2], HUANG Yonglin[2], GUO Lunfa[2], GE Li[1], HE Ruijie[2*], YANG Kedi[1,4*]

(1. *Medical College*, *Guangxi University,* Nanning 530004, China; 2. *Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals and Continuous Utilization of Resources, Guangxi Institute of Botany*, *Guangxi Zhuang Autonomous Region and Chinese Academy of Sciences*,

---

项目基金：国家自然科学基金（32060108，82060764）；广西自然科学基金（2018GXNSFAA294033，2018GXNSFAA281078，2023GXNSFAA02642）；广西科技重大专项（桂科 AA18118015）；广西重点研发计划（桂科 AB22035019）；桂北特色药资源研究中心科研项目（YJZX202104）；桂林市创新平台和人才计划(20210102-3)；广西植物功能物质与资源持续利用重点实验室开放基金（FPRU2022-5）。

第一作者：李晶（2000—），硕士研究生，研究方向为天然药物化学，(E-mail) 1936399943@ qq.com。

***通信作者**：何瑞杰，博士，副研究员，主要从事天然产物化学研究，(E-mail) heruijie937@ 163.com；杨克迪，博士，教授，主要从事天然产物化学研究，(E-mail) kdyang@gxu. edu.cn。

Guilin 541006, Guangxi, China; 3. *Department of Chemistry and Pharmaceutical Science*, *Guilin Normal College*, Guilin 541199, Guangxi, China; 4. *School of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University*, Nanning 530004, China)

Abstract: To study the chemical constituents of *Melastoma normale* roots and their ant-inflammatory activities, the ethanol extracts of *M. normale* roots were isolated using techniques such as Sephadex LH-20 column chromatography and RP-HPLC. The structures of obtained compounds were determined using a comprehensive analysis of NMR and HRESIMS data. Additionally, the anti-inflammatory activity of the compound was evaluated by inducing the release of nitric oxide in RAW 264.7 cells using lipopolysaccharide (LPS). The results were as follows: (1) A total of 19 compounds were isolated and identified as 1,6-di-*O*-galloyl-*β*-D-glucose (**1**), syringylglycerol-9-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**2**), (-)-epicatechin gallate (**3**), vanillic acid 4-*O*-*β*-D-glucoside (**4**), myricetin 3-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**5**), 6-*O*-galloylglucose (**6**), 3-*O*-Methylellagic acid 4'-*O*-rhamnopyranoside (**7**), ellagic acid-3,3′,4-trimethoxy-4′-*O*-*α*-L-rhamnopyranoside (**8**), 3,3′,4-tri-*O*-methyl-4′-*O*-rutinosylellagicacid (**9**), 3,3′-di-*O*-methylellagic acid-4′-*O*-glucoside (**10**), 3,4-dihydroxybenzoicacid (**11**), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (**12**), *β*-D-glucopyranosyloxyphenylacetoniwile (**13**), 1-*O*-Benzoyl-myo-inositol (**14**), 2*α*-hydroxyursolic acid (**15**), ursolic acid (**16**), friedelin (**17**), *α*-amyrin (**18**), and harprogenin-28-*β*-D-glucopyranosylester (**19**). Except for compounds **6**, **10**, and **18**, all others were obtained from this plant for the first time. (2) Compound **12** exhibited significant inhibitory effect on LPS induced NO release in RAW 264.7 cells with an IC_{50} value of 18.2 μ mol · L^{-1}. This finding provides a scientific basis for in-depth research on the anti-inflammatory effect of *M. normale*.

Key words: *Melastoma normal* roots, *Melastoma* L., nitric oxide inhibitory activities, chemical constituents, structural identification

炎症是组织对感染或损伤的保护性反应，在这个过程中，一氧化氮（NO）被认为是一个关键的调节因子，其过量的产生会导致关节炎、肿瘤、心脑血管等诸多疾病的发生（Shi et al.，2024）。目前，临床上常用的抗炎药物主要包括非甾体抗炎药（NSAIDs）和糖皮质激素，但这些药物长期使用会带来严重的副作用，如胃肠道损伤、免疫抑制等。因此，开发新型、高效、低毒的抗炎药物具有重要的临床意义。植物代谢产物由于其结构的多样性和药理活性的广泛性，是诞生药物或发现先导化合物的重要来源。

野牡丹科(Melastomaceae)野牡丹属植物在全世界约有 100 种，主要分布在亚洲南部至大洋洲北部以及太平洋诸岛。该属植物的化学成分主要包括黄酮、单宁、有机酸（酯）、萜类等，具有抗炎、抗菌、抗氧化、保肝、降血糖等活性（Zheng et al.，2021）。展毛野牡丹（*Melastoma normale*）为该属植物之一，广泛分布于广西、广东、云南、四川、台湾等地（中国科学院中国植物志编辑委员会, 1984)，其干燥的根即为中药“羊开口”。该药材性温，味甘、酸、涩，具有收敛、止血、解毒的功效，在民间常用于治疗淋症、痈肿、疮疡溃烂等病症(广西壮族自治区食品药品监督管理局, 2014；黄瑞松，2015)，在临床上主要用于急性胃肠炎、子宫颈炎、肾盂肾炎，泌尿系统感染等疾病的治疗（蒋受军等，2010）。目前关于羊开口化学成分的研究报道较少，报道的化学成分主要包括萜类、甾醇类、鞣花酸类、没食子酸类等（邹节明等，2011；唐铁鑫等，2016；王春姑，2018；Zheng et al.，2021)，这些成分通常显示出良好的抗炎、抗肿瘤、抗菌等的药理活性(王春姑, 2018；Zheng et al., 2021)。基于羊开口被广泛应用于炎症相关疾病的治疗，本文在前期的研究基础上(He et al., 2021)，采用现代分离

技术和波谱学方法对羊开口乙醇提取物中的化学成分进行分离鉴定，并用脂多糖（LPS）诱导 RAW 264.7 细胞释放 NO 模型评价化合物的抗炎活性，拟探讨以下问题：（1）羊开口还存在哪些结构独特的成分；（2）这些成分是否具有抗炎活性。以期进一步揭示羊开口的药效物质基础，为后续抗炎药的研发提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 药材来源

样品于2022年9月采自广西桂林市雁山镇，经黄俞淞研究员鉴定展毛野牡丹（*Melastoma normale*）的根，标本（编号：20220912）保存于广西植物研究所天然产物研究中心。

1.2 实验仪器及试剂

Avance Ⅲ HD-500 MHz 核磁共振仪（德国，布鲁克公司）；LC-MS/IT-TOF 液相色谱-质谱仪（日本，岛津公司）；半制备液相色谱仪[赛谱锐思（北京）科技有限公司]； CO_2 培养箱 (MCO-15AC，日本三洋公司)；Spark 多功能微孔板检测仪 (瑞士，TECAN 公司)；Agilent Zorbax SB-C18 色谱柱(5 μm, 9.4 × 250 mm，流速 2 mL·min^{-1}，美国，Agilent 公司)；Agilent Zorbax SB-C18 色谱柱(5 μm, 4.6 × 250 mm，流速 0.8 mL·min^{-1}，美国，Agilent 公司)；Sephadex LH-20（25~100 μm；瑞士，GE Healthcare Bio-Science AB 公司）；MCI gel CHP 20P、Diaion HP20SS（日本，三菱化学公司）；ODS C18 (50 μm, 德国，默克公司)；Toyopearl HW-40F（日本，TOSOH 公司）；柱层析硅胶和薄层层析硅胶(青岛海洋化工分厂)；石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、正丁醇、甲醇以上试剂均为分析纯(西陇化工厂)。LPS（北京索莱宝生物科技公司）；DMEM 培养基，PBS（美国，Hyclone 公司）；一氧化氮（NO）测定试剂盒购自南京建成生物工程研究所；胎牛血清（FBS）（美国，GIBCO 公司）；MTT 试剂、阳性对照药物地塞米松、胰蛋白酶 (美国，Sigma 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 提取与分离

9 kg 干的样品粉碎后用工业酒精室温提取 3 次，每次 7 d，所得滤液在 45 度水温下减压浓缩得 560.0 g 浸膏。将浸膏分散于 2 L 热水中，依次用石油醚和乙酸乙酯萃取 3 次，减压浓缩得到石油醚、乙酸乙酯、水三部分萃取物。水部分萃取物(205.2 g)用凝胶 Sephadex LH-20 柱 (10 cm× 40 cm)分离，以 CH_3OH-H_2O （0:100→100:0, *V*/*V*）为洗脱剂，合并相同的馏分后浓缩得到 11 个组分 Fr.1→Fr.11。Fr.1 (40.0 g) 以 CH_3OH-H_2O （0:100→100:0，*V*/*V*）为洗脱剂进行 Diaion HP20SS 柱层析，合并相同的组分并减压浓缩得到 9 个组分 Fr.1.1→Fr.1.9。以 CH_3OH-H_2O (10:90→20:80，*V*/*V*)为流动相，用反相半制备 HPLC 色谱对 Fr.1.3 (1.5 g)进行分离得到化合物 **13** (t_R=12.5 min，2.2 mg)。Fr.1.5 (12.2 g)上反相 C18 色谱柱，以洗脱剂 CH_3OH-H_2O (0:100→40:60，*V*/*V*)进行洗脱，分离得到化合物 **2** (5.6 mg)、**4** (6.1 mg)和 **7** (16.3 mg)。以 CH_3OH-H_2O （0:100→100:0, *V*/*V*）为洗脱剂对 Fr.2（62.0 g）部分进行 Sephadex LH-20 柱(10 cm× 40 cm)层析，合并得到 10 个组分 Fr.2.1→Fr.2.10。对 Fr.2.7 (10.0 g) 上反相硅胶柱层析，以洗脱剂 CH_3OH–H_2O (0：100→50：50，*V*/*V*)进行洗脱，随后上 Sephadex LH-20 层析柱，以洗脱剂 CH_3OH-H_2O （10：90→60：40，*V*/*V*）进行洗脱，分离得到化合物 **1** (7.6 mg)、**3** (6.0 mg)、**5** (6.4 mg)、**11** (5.4 mg)、**14** (5.8 mg)；对 Fr.2.9 (7.8 g) 上硅胶柱层析，以洗脱剂 CH_2Cl_2-CH_3OH （100：0→50：50，*V*/*V*）进行洗脱，随后上 Sephadex LH-20 层析柱，以洗脱剂 CH_2Cl_2-CH_3OH（50：50，*V*/*V*）进行洗脱，分离得到化合物 **15** (4.2 mg)、**16** (5.4 mg)、**17** (4.3 mg)、**18** (5.4 mg)。

取石油醚萃取部分（200 g）上 MCI 层析柱，以洗脱剂 CH_3OH-H_2O（0：100→100：0, *V*/*V*）进行洗脱，合并得到 13 个组分 Fr.PE1→Fr. PE 13。取 Fr. PE 6 (15.3 g)过反相 C_{18}（6 cm × 25 cm）柱层析，用洗脱剂 CH_3OH-H_2O （0：100→100：0，*V*/*V*）进行洗脱，合并得到 16 个组

分 Fr.PE6.1→Fr.PE6.16。对 Fr.PE6.3 (1.54 g) 上 HP20SS 层析柱，以洗脱剂 CH_3OH-H_2O（0:100→70:30，*V*/*V*）进行洗脱，随后上 Sephadex LH-20 层析柱，以洗脱剂 CH_3OH-H_2O（0:100→50:50，*V*/*V*）进行洗脱，分离得到化合物 **6** (7.0 mg)、**10** (16 mg)、**12** （5.1 mg）。对 Fr. PE 6.5 (3.3 g) 上 Toyopearl HW-40F 层析柱，以洗脱剂 CH_3OH-H_2O （0:100→70:30，*V*/*V*）进行洗脱，分离得到化合物 **8** (18.1 mg)、**9** (40.3 mg)。对 Fr.PE 6.6 (1.54 g) 上 Toyopearl Butyl-650C 层析柱，以洗脱剂 CH_3OH-H_2O（0:100→70:30，*V*/*V*）进行洗脱，分离得到化合物 **19** (29.5 mg)。

1.3.2 化合物酸水解实验

参考 Takashiet 等(2007)中的方法确定了化合物中糖的绝对构型，简要的操作如下：称取 1.0 mg 样品于圆底烧瓶中，滴入 3 mL 0.5 $mol·L^{-1}$ 盐酸水浴 1.5 h 使其充分水解，随后加入阴离子交换树脂 IRA 400 调至中性，过滤，滤液减压浓缩旋干，然后滴入含有 1.0 mg L-半胱氨酸甲酯盐酸盐的吡啶溶液 0.2 mL，摇匀后置于 60 ℃水浴中反应 1 h，再向反应物中滴入含有 1.0 mg 邻甲苯异硫氰酸酯的吡啶溶液 0.2 mL，摇匀后置于 60 ℃水浴中反应 1 h，即得化合物糖部分的衍生物，标准糖的衍生物以相同方法得到。化合物糖部分的衍生物与标准品衍生物分别在柱温箱温度 40 ℃，流动相为 25%乙腈-水，流速为 0.8 $mL·min^{-1}$ 的条件下进行高效液相中分析，通过对比它们的保留时间，确定糖的绝对构型。结果发现化合物 **1**, **2**,**4**,**5**,**6**,**9**,**10**,**13**,**19** 水解物中含 D-葡萄糖（t_R= 18.66 min, 正的旋光度），化合物 **7**−**9** 水解物中含 L-鼠李糖（t_R= 29.88 min, 负的旋光度）。

1.3.3 NO 抑制活性

细胞培养：将灭活胎牛血清、双抗（青霉素和链霉素）、高糖 DMEM 培养基按 10：1：90 体积比配成完全培养液，然后把 RAW264. 7 细胞悬液滴入含完全培养基的培养瓶中再置于含 5% CO_2 细胞培养箱中培养，培养箱的温度设置为 37 ℃，2~3d 传代 1 次。

检测药物对 RAW 264.7 细胞成活率的影响：取对数生长期的 RAW264.7 细胞制成悬液后滴入含完全培养基的培养瓶中，置于培养箱中培养。随后取对数生长期的细胞以每个 5 × 10^4 个$·mL^{-1}$ 的密度接种于 96 孔板中，每孔 100 μL。在培养了 24 h 后，分别设加药组和对照组，每组设 4 个平行孔。继续培养 24 h 后，弃去培养液，小心用 PBS 洗一遍，再每孔加入新鲜培养液和 MTT (1 $mg·mL^{-1}$)溶液，于培养箱中作用 4 h 后，吸出上清液并每孔加入 100 μL 的 DMSO，充分振荡至结晶溶解后，使用酶标仪检测各孔在 570 nm 处的吸收值(OD 值)，按以下公式计算细胞活力：细胞活力＝(实验组平均 OD 值/对照组平均 OD 值)× 100%。实验平行 4 次。

测定 NO 抑制率：对在 10 $μmol·L^{-1}$ 和 40 $μmol·L^{-1}$ 时对 RAW 264.7 细胞活力没有显著影响的化合物，取 RAW264.7 细胞传代后，用培养液稀释细胞至合适的浓度，接种到 96 孔板中，化合物设置不同剂量与 LPS 作用，并设计空白组(只加 DMEM 培养液)和阳性对照组（地塞米松），每组设 4 个平行孔。接种 5 h 后，按照上述分组设置，加入相应试剂，继续培养 24 h 后取 RAW264.7 细胞上清液，依 NO 试剂盒说明书于 550 nm 处测定吸光度，按以下公式计算样品对 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞产生 NO 的抑制率(He et al., 2021)。NO 抑制率%=[$OD_{（LPS）}$ - $OD_{（药物）}$]/[$OD_{（LPS）}$ - $OD_{（空白）}$]×100。实验平行 4 次。

数据统计：采用 GraphPad Prism 5.0 软件根据抑制率与药物浓度计算出半数抑制浓度值(IC_{50})，并用均值±标准差（ $\bar{x}$ ±SD）表示，其显著性差异用 t 检验来确定。

2 结果与分析

2.1 结构鉴定

化合物 **1-19** 的结构如图 1 所示。

图 1 化合物 1-19 的结构

Fig. 1 Structures of compounds **1-19**

化合物 **1**：黄色无定形粉末。HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*：483.078 3 [M-H]$^-$ (计算相对分子质量 483.077 5)，其对应的分子式为 $C_{20}H_{19}O_{14}^-$。^{1}H NMR (acetone-d_6，500 MHz) δ：4.11 ~ 3.51 (3H，m，H-glc-2~4)，4.33 (1H，dd，J = 17.7，5.5 Hz，H-glc-5)，4.56 (1H，dd，J =12.2，1.9 Hz，H-glc-6)，5.69 (1H，d，J = 7.9 Hz，H-glc-1)，7.11 (2H，s，H-galloyl-2，6)，7.15 (2H，s，H-galloyl-2′，6′)；^{13}C NMR (acetone-d_6，125 MHz) δ：63.6 (C-glc-6)，69.9 (C-glc-4)，72.7 (C-glc-2)，74.9 (C-glc-5)，76.7 (C-glc-3)，94.8 (C-glc-1)，109.5 (C-galloyl-3，3′，5，5′)，120.2 (C-galloyl-1，1′)，138.7 (C-galloyl-4，4′)，145.2 (C-galloyl-2，2′，6，6′)，165.6 (C=O)，166.8 (C=O)。化合物水解得到的糖衍生化后，将糖的衍生物与 D-葡萄糖对照

品衍生物通过 HPLC 检测，它们的保留时间一致，确定化合物 **1** 中的糖为 D 葡萄糖。以上数据与文献(袁久志和孙启时，1999；刘伟等，2017) 报道的基本一致，故鉴定为 1,6-二-*O*-没食子酰-*β*-D-葡萄糖苷。

化合物 **2**：白色粉末，$[\alpha]_D^{25}$ -6.5 (*c* 0.55，MeOH)。（+）HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*：429.137 0 $[M+Na]^+$（计算相对分子质量 429.137 3），其对应的分子式为 $C_{17}H_{26}O_{11}Na^+$。^{1}H NMR (DMSO-d_6，500 MHz) *δ*：6.62 (2H，s，H-2，6)，4.48 (1H，d，*J* = 5.2 Hz，H-7)，3.64 (1H，m，H-8)，3.74 (1H，dd，*J* = 10.4，3.6 Hz，H-9a)，3.12 (1H，dd，*J* = 10.4，6.4 Hz，H-9b)，4.05 (1H，d，*J* = 7.6 Hz，H-1′)，2.97 (1H，dd，*J* = 8.4，7.6 Hz，H-2′)，3.11 (1H，d，*J* = 8.4 Hz，H-3′)，3.04 (1H，d，*J* = 8.4 Hz，H-4′)，3.04 (1H，m，H-5′)，3.62 (1H，m，*J* =12.0 Hz，H-6′a)，3.40 (1H，dd，*J* = 12.0，5.6 Hz，H-6′b)，3.72 (6H，s，3，5-OCH_3)；^{13}C NMR (DMSO-d_6，125 MHz) *δ*： 133.0 (C-1)，104.3 (C-2，6)，147.4 (C-3，5)，134.3 (C-4)，72.8 (C-7)，74.0 (C-8)，70.8 (C-9)，103.6 (C-1′)，73.6 (C-2′)，76.5 (C-3′)，70.0 (C-4′)，76.8 (C-5′)，61.0 (C-6′)，55.9 (3，5-OCH_3)。化合物经酸水解实验确定了其中的糖为 D-吡喃葡萄糖。以上数据与文献(甘茂罗等，2010) 报道基本一致，故鉴定为 3，5-二甲氧基-4-羟基苯基丙三醇-9-*O*-*β*-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**:棕黄色粉末，$[\alpha]_D^{25}$ -162 (*c* 0.10，CH_3OH)。（-）HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*:441.081 7 $[M–H]^-$ (计算相对分子质量 441.082 2)，其对应的分子式为 $C_{22}H_{17}O_{10}^-$。^{1}H NMR (DMSO-d_6，500 MHz) *δ*：5.95 (1H，d，*J* = 1.6 Hz，H-6)，5.82 (1H，d，*J* = 1.6 Hz，H-8)，6.87 (1H，d，*J* = 1.4 Hz，H-2′)，6.66 (1H，d，*J* =7.9 Hz，H-5′)，6.73 (1H，dd，*J* = 7.9，1.4 Hz，H-6′)，6.84 (2H，s，H-2″，6″)，2.66 (1H，d，*J* = 17.1 Hz，H-4)，2.93 (1H，dd，*J* = 17.1，4.6 Hz，H-4)，5.04 (1H，s，H-2)，5.33 (1H，s，H-3)；^{13}C NMR (DMSO-d_6，125 MHz) *δ*: 166.3 (-COO-)，77.2 (C-2)，68.7 (C-3)，25.5 (C-4)，156.4 (C-5)，98.1 (C-6)，156.9 (C-7)，95.2 (C-8)，155.8 (C-9)，99.9 (C-10)，130.1 (C-1′)，114.7 (C-2′)，144.5 (C-3′)，144.5 (C-4′)，118.0 (C-5′)，113.8 (C-6′)，120.1 (C-1″)，108.9 (C-2″，6″)，144.9 (C-3″，5″)，138.4 (C-4″)。以上数据与文献(曾瑜等，2023)报道基本一致，故鉴定为（-）-表儿茶素没食子酸酯。

化合物 **4**: 无色针晶，m.p. 137～138 ℃。(+)HR-ESI-MS 显色分子离子峰为 *m/z*:317.087 2 $[M+H]^+$ (计算相对分子质量 317.087 3)，对应的分子式为 $C_{13}H_{17}O_9^+$。^{1}H NMR (CD_3OD，500 MHz) *δ*：7.63 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-2)，7.60 (1H，dd，*J* = 8.3，2.0 Hz，H-6)，7.20 (1H，d，*J* = 8.3 Hz，H-5)，5.02 (1H，d，*J* = 7.3 Hz，H-1′)，3.38-3.55 (4H，m，H-2′，3′，4′，5′)，3.69 (1H，dd，*J* = 11.7， 5.5 Hz， H-6′a)，3.89-3.87 (1H，overlapped, H-6′b)；^{13}C NMR (CD_3OD，125 MHz) *δ*：158.6 (C-1)，113.7 (C-2)，118.8 (C-3)，151.3 (C-4)，119.1 (C-5)，126.9 (C-6)，173.1 (COOH)，103.6 (C-1′)，78.1 (C- 2′)，77.9 (C-3′)，71.3 (C-4′)，74.9 (C-5′)，62.4 (C-6′)。化合物经酸水解实验确定了其中的糖为 D-吡喃葡萄糖。以上数据与文献(Sakushima et al., 1995；张春花等, 2020) 报道的基本一致，故鉴定为香草酸 4-*O*-*β*-D-葡萄糖苷。

化合物 **5**：黄色晶体(甲醇)，m.p. 194～195 ℃。(-) HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*：479.081 7 $[M-H]^-$ (计算相对分子质量 479.082 6)，其分子式为 $C_{21}H_{19}O_{13}^-$。^{1}H NMR (CD_3OD，500 MHz) *δ*：12.66 (1H，s，5-OH)，6.91 (2H，s，H-12，16)，6.38 (1H，d，*J* = 1.8 Hz，H-8)，6.20 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-6)，5.46 (1H，d，*J* = 7.5 Hz，H-1′)；^{13}C NMR (CD_3OD，125 MHz) *δ*：157 (C-2)，134.6 (C-3)，177.7 (C-4)，161.8 (C-5)，98.7 (C-6)，164.3 (C-7)，92.7 (C-8)，156.3 (C-9)，104.0 (C-10)，120.9 (C-11)，147.1 (C-12，16)，145.0 (C-13，C-15)，137.2 (C-14)，101.3 (C-1′)，74.3 (C-2′)，77.2 (C-3′)，78.2 (C-5′)，61.2 (C-6′)。化合物经酸水解实验确定了其中的糖为 D-吡喃葡萄糖。以上数据与文献(赵利琴等，2012；夏昆瑜等，2019)报道的基本

一致，故鉴定为杨梅素-3-*O*-β-D-葡萄糖苷。

化合物**6**：白色粉末。（-）HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*：331.066 8 [M-H]$^-$（计算相对分子质量 331.066 5），结合氢碳谱数据确定其分子式为 $C_{13}H_{16}O_{10}^-$。^{1}H NMR （CD_3OD，500 MHz） δ：8.11 (2H，s，H-2, 6)，5.95 (1H，d，J = 3.7 Hz，α-H-glc-1)，3.02-3.13 (4H，m，α-H-glc-2~4, β-H-glc-3)，3.64 (1H，ddd，J = 7.2，6.2，3.2 Hz，α-H-glc-5)，5.38 (1H，dd，J = 11.9, 2.0 Hz, α-H-glc-6a)，4.41 (1H，dd，J = 11.9，5.5 Hz, α-H-glc-6b)，5.15 (1 H，d，J = 7.8 Hz，β-H-glc-1)，3.01 (1H，dd，J = 8.8，7.8 Hz，β-H-glc-2)，3.67 (1H，t，J = 9.3 Hz，β-H-glc-4)，4.26 (1H，ddd，J = 10.0，4.8，2.1 Hz, β-H-glc-5)，5.10 (1H，dd，J = 11.9, 2.1 Hz，β-H-glc-6a), 4.87 (1H，dd，J = 11.9，4.9 Hz，β-H-glc-6b)；^{13}C NMR （CD_3OD，125 MHz）δ：galloyl: 169.4 (C=O)，147.3 (C-3，5)，140.2 (C-4)，122.7 (C-1)，110.3 (C-2，6)；Glucose：93.9 (C-1α)，74.2 (C-2α)，75.1 (C-3α)，71.8 (C-4α)，76.6 (C-5α)，64.5 (C-6α)，98.6 (C-1β)， 73.8 (C-2β)，78.5 (C-3β)，73.4 (C-4β)，78.2 (C-5β)，62.7(C-6β)。化合物经酸水解实验确定了其中的糖为 D-吡喃葡萄糖。以上数据与文献(Subeki et al., 2005；司晓燕等，2023) 报道的基本一致，故鉴定为 6-*O*-没食子酰基-D-葡萄糖。

化合物**7**：白色粉末，易溶于甲醇。（-）HR-ESI-MS 显色分子离子峰为 *m/z*: 461.072 5 [M-H]$^-$（计算相对分子质量 461.072 0），结合碳谱数据推测其分子式为 $C_{21}H_{17}O_{12}^-$。^{1}H NMR (DMSO-d_6，500 MHz) δ：7.73 (1H，s，H-5)，7.52 (1H，s，H-5′)，4.05 (3H，s，3-OCH_3)，5.48 (1H，d，J = 1.2 Hz，H-rha-1)，4.70 (1H，dd，J = 4.9 Hz，H-rha-2)， 4.01 (1H，m，H-rha-3)，3.86 (1H，m，H-rha-4)，3.55 (1H，dd，J = 9.3，6.2 Hz，H-rha-5)，1.14 (3H，d，J = 6.2 Hz，H-rha-6); ^{13}C NMR (DMSO-d_6，125 MHz) δ：111.9 (C-1)，136.6 (C-2)，140.7 (C-3)，153.1 (C-4)，111.8 (C-5)，113.5 (C-6)，159.3 (C-7)，107.5 (C-1′)，147.1 (C-2′)，142.2 (C-3′)，146.2 (C-4′)，112.3 (C-5′)，113.6 (C-6′)，159.2 (C-7′)，61.1 (3′-OCH_3)，100.7 (C-rha-1)，70.7 (C-rha-2)，70.5 (C-rha-3)，72.4 (C-rha-4)，70.4 (C-rha-5)，18.4 (C-rha-6)，61.1 (3′-OCH_3)。化合物经酸水解实验确定了其中的糖为 L-鼠李糖苷。以上数据与文献(Qiu et al., 2021)报道基本一致，故鉴定为 3′-*O*-甲基鞣花酸-4-*O* -*α*-L-鼠李糖苷。

化合物**8**：淡黄色粉末。（-）HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*：489.103 1 [M-H]$^-$（计算相对分子质量 489.103 3），结合氢碳谱数据确定其分子式为 $C_{23}H_{21}O_{12}^-$。^{1}H NMR（DMSO-d_6，500 MHz）δ：7.51 (1H，s，H-5′)，7.78 (1H，s，H-5)，5.57 (1H，d，J = 1.2 Hz，H-1″)，4.68 (1H，dd，J = 4.9 Hz，H-2″)，4.06 (3H，s，3-OCH_3)，4.04 (3H，s，3′-OCH_3)，3.96 (3H，s，4-OCH_3)，4.01 (1H，m，H-3″)，3.86 (1H，m，H-4″)，3.51 (1H，m，H-5″)，1.13 (3H，d，J = 6.2 Hz，H-6″)；^{13}C NMR（DMSO-d_6，125 MHz）δ：107.0 (C-1)，141.3 (C-2)，140.1 (C-3)，146.4 (C-4)，111.4 (C-5)，112.9 (C-6)，158.5 (C-7)，114.1 (C-1′)，136.0 (C-2′)，141.7 (C-3′)，152.6 (C-4′)，111.5 (C-5′)，111.2 (C-6′)，158.6 (C-7′)，60.9 (C-3-OCH_3)，61.0 (C-4-OCH_3)，61.6 (C-3′-OCH_3)，100.1 (C-1″)，69.9 (C-2″)，70.1 (C-3″)，71.8 (C-4″)，69.9 (C-5″)，17.8 (C-6″)。化合物经酸水解实验确定了其中的糖为 L-鼠李糖苷。以上数据与文献(Le et al., 2012) 报道的基本一致，故鉴定为 3,3′,4-三甲氧基鞣花酸-4′- *O*-*α*-L-鼠李糖苷。

化合物**9**：白色粉末。（+）HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 m/z：653.172 3 [M+H]$^+$（计算相对分子质量 653.171 8），结合氢碳谱的数据确定其分子式为 $C_{29}H_{32}O_{17}^+$。^{1}H NMR（Pyridine-d_5，500 MHz）δ：7.86 (1H，s，H-5′)，8.46 (1H，s，H-5)，3.63 (3H，s，4-OCH_3)，3.91 (3H，s，3′-OCH_3)，4.12 (3H，s，3-OCH_3)，6.34 (1H，d，J = 7.5 Hz，H-glc-1)，5.92 (1H，d，J = 7.5 Hz，H-rha-1)，4.18-4.89 (8H，m，glc-H-2~6，rha-H-2~5)，1.67 (3H，d，J = 6.2 Hz，rha-CH_3)；^{13}C NMR（Pyridine-d_5，125 MHz）δ：113.6 (C-1)，141.1 (C-2)，142.1 (C-3)，153.0 (C-4)，111.4 (C-5)，112.9 (C-6)，158.5 (C-7)，114.7 (C-1′)，141.7 (C-2′)，142.8 (C-3′)，154.8 (C-4′)，111.5 (C-5′)，111.2 (C-6′)，158.8 (C-7′)，56.4 (C-3-OCH_3)，61.5 (C-4-OCH_3)，62.1

(C-3′-OCH_3)，glc：102.8 (C-1″)，74.7 (C-2″)，78.9 (C-3″)，73.5 (C-4″)，78.3 (C-5″)，72.4 (C-6″)，rha： 101.4 (C-1‴)，69.9 (C-2‴)，70.9 (C-3‴)，71.6 (C-4‴)，67.7 (C-5‴)，18.4 (C-6‴)。化合物经酸水解实验确定了其中的糖为 D-葡萄糖和 L-鼠李糖。以上数据与文献(Yoshida et al., 1991) 报道的基本一致，故鉴定为 3,3′,4- *O*-三甲基鞣花酸-4′-*O*-芸香糖苷。

化合物 **10**：白色粉末。（+）HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*：493.097 7 $[M+H]^+$（计算相对分子质量 493.098 2），结合氢碳谱数据确定其分子式为 $C_{22}H_{20}O_{13}^+$。^{1}H NMR（Pyridine-d_5，500 MHz）δ：8.47 (1H，s，H-5)，8.07 (1H，s，H-5′)，5.92 (1H，d，J = 6.1 Hz，H-1″)，4.21 (3H，s，3-OCH_3)，4.28 (3H，s，3′-OCH_3)；^{13}C NMR（Pyridine-d_5，125 MHz）δ：115.4 (C-1)，142.9 (C-2)，143.5 (C-3)，153.2 (C-4)，113.4 (C-5)，113.8 (C-6)，159.6 (C-7)，114.5 (C-1′)，141.9 (C-2′)，142.4 (C-3′)，155.0 (C-4′)，112.3 (C-5′)，113.6 (C-6′)，159.7 (C-7′)，62.5 (3-OCH_3)，61.9 (3′-OCH_3)。Glucose：103.5 (C-1″)，75.4 (C-2″)，79.7 (C-3″)，71.7 (C-4″)，79.1 (C-5″)，62.9 (C-6″)。化合物经酸水解实验确定了其中的糖为 D-葡萄糖。以上数据与文献(李帅等, 2008；吕闪闪等, 2020) 报道基本一致，故鉴定为 3,3′-*O*-二甲基鞣花酸-4-*O*-*β*-D-葡萄糖苷。

化合物 **11**：棕色无定形粉末。(-) HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*：153.019 0 $[M-H]^-$ (计算相对分子质量 153.018 8)，推测其分子式为 $C_7H_5O_4^-$。^{1}H NMR (DMSO-d_6，500 MHz) δ：6.88 (1H，d，J = 8.2 Hz，H-5)，7.39 (1H，dd，J = 8.2，1.6 Hz，H-6)，7.46 (1H，d，J = 1.6 Hz，H-2)；^{13}C NMR（DMSO-d_6，125 MHz）δ：170.4 (COOH)，123.5 (C-1)，117.9 (C-2)，146.4 (C-3)，152.3 (C-4)，115.0 (C-5)，124.5 (C-6)。以上数据与文献(白红云等，2024) 报道的基本一致，故鉴定为原儿茶酸。

化合物 **12**：暗黄色粉末。(+) HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*: 139.039 4 $[M+H]^+$ (计算相对分子质量 139.039 5)，其对应的分子式为 $C_7H_7O_3^+$。^{1}H NMR (DMSO-d_6，500 MHz) δ：9.65 (1H，s，CHO)，7.19 (1H，d，J = 2.0 Hz，H-2)，6.88 (1H，d，J = 8.0 Hz，H-5) ，7.23 (1H，dd，J = 8.0，2.0 Hz，H-6)；^{13}C NMR (DMSO-d_6，125 MHz) δ： 191.6 (CHO)，129.3 (C-1)，114.9 (C-2)，146.4 (C-3)，152.6 (C-4)，116.0 (C-5)，124.9 (C-6)。以上数据与文献(粟杰等，2021)一致，故鉴定为 3,4-二羟基苯甲醛，即原儿茶醛。

化合物 **13**：白色粉末， $[\alpha]_D^{25}$：-26.0 ℃ (*c* 0.5，CH_3OH)。（+）HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*: 296.112 5 $[M+H]^+$ （计算相对分子质量 296.113 4），其对应的分子式为 $C_{14}H_{18}NO_6^+$。^{1}H NMR (CD_3OD，500 MHz) δ：5.92 (1H，s，H-2)，7.5 (5H，m，芳环上的质子 H-4～8)，4.23 (1H，*d*，J = 7.3 Hz，H-l′)，3.70 (1H，dd，J = 12.0，5.8 Hz，H-6′α)，3.91 (1H，dd，J = 12.0，1.8 Hz，H-6′*β*)；^{13}C NMR (CD_3OD，125 MHz) δ：119.4 (C-1)，68.4 (C-2)，134.9 (C-3)，130.1 (C-4，8)，129.0 (C-5，7)，131.0 (C-6)，102.0 (C-l′)，74.8 (C-2′)，78.4 (C-3′)，71.5 (C-4′)，77.8 (C-5′)，62.8 (C-6′)。化合物经酸水解实验确定了其中的糖为 D-葡萄糖。以上数据与文献(Nahrstedt et al., 1993)报道的基本一致，故鉴定为*β*-D-吡喃葡萄糖氧基苯乙腈。

化合物 **14**: 白色粉末。(-) HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*：281.081 6 $[M-H]^-$ (计算相对分子质量 283.081 8)，结合氢碳谱的数据确定其分子式为 $C_{13}H_{15}O_7^-$。^{1}H NMR (CD_3OD，500 MHz) δ：8.13 (2H, dd, J = 8.3，1.2 Hz，H-2，6)，7.60 (1H，m，H-1，4)，7.48 (2H，t，J = 7.9 Hz，H-3，5)，4.19 (1H，d，J = 2.3 Hz，H-1′)，4.01 (1H，m，H-3′)，3.71 (1H，dd，J = 9.6，3.9 Hz，H-5′)，3.50 (1H，d，J = 9.6 Hz，H-4′)；^{13}C NMR (CD_3OD，125 MHz) δ：130.9 (C-1)，131.6 (C-2，C-6)，129.4 (C-3，C-5)，134.2 (C-4)，167.9 (C-7)，95.6 (C-1′)，73.1 (C-2′)，72.1 (C-3′)，74.1 (C-4′)，76.9 (C-5′)，71.8 (C-6′)。以上数据与文献(Yutaka et al., 2013) 报道的基本一致，故鉴定为 1-*O*-苯甲酰肌醇。

化合物**15**：白色粉末。该化合物 LiebermannBruchard 反应阳性，提示存在甾体母核；（+）HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*: 473.363 2 $[M+H]^+$（计算相对分子质量 473.363 1），其对应的分子式为 $C_{30}H_{49}O_4^+$。 ^1H NMR (DMSO-d_6，500 MHz) δ：11.92 (1H，brs，COOH)，4.22 (1H，m，H-2)，2.74 (1H，d，J = 9.4 Hz，H-3)，5.14 (1H，brs，H-12)，2.11 (1H，d，J = 10.8 Hz，H-18)，1.05 (3H，s，23-CH_3)，0.75 (3H，s，24-CH_3)，0.71 (3H，s，25-CH_3)，0.88 (3H，s，26-CH_3)，0.91 (3H，s，27-CH_3)，0.92 (3H，s，29-CH_3)，0.82 (3H，d，J = 6.4 Hz，30-CH_3)；^{13}C NMR (DMSO-d_6，125 MHz) δ：47.4 (C-1)，67.5 (C-2)，82.6 (C-3)，39.2 (C-4)，55.0 (C-5)，18.3 (C-6)，32.9 (C-7)，39.4 (C-8)，47.3 (C-9)，37.9 (C-10)，23.2 (C-11)，124.8 (C-12)，138.5 (C-13)，42.0 (C-14)，27.8 (C-15)，24.1 (C-16)，47.1 (C-17)，52.7 (C-18)，38.8 (C-19)，38.7 (C-20)，30.5 (C-21)，36.6 (C-22)，29.1 (C-23)，16.7 (C-24)，17.2 (C-25)，17.3 (C-26)，23.6 (C-27)，178.5 (C-28)，17.4 (C-29)，21.4 (C-30)。以上数据与文献报道(常燕玲等，2023)的基本一致，故鉴定其为2α-羟基乌苏酸。

化合物**16**：无色针晶 (乙酸乙酯)，m.p. 290～291 ℃。（+）HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*：457.368 6 $[M+H]^+$（计算相对分子质量 457.368 2），结合氢碳谱得出分子式为 $C_{30}H_{49}O_3^+$。^1H NMR (DMSO-d_6，500 MHz) δ：4.30 (1H，d，J = 4.7 Hz，3-OH)，2.99 (1H，m，H-3)，5.12 (1H，s，H-12)，2.10 (1H，d，J = 10.8 Hz，H-18)，1.04 (3H，s，23-CH_3)，0.74 (3H，s，24-CH_3)，0.67 (3H，s，25-CH_3)，0.86 (3H，s，26-CH_3)，0.89 (3H，s，27-CH_3)，0.91 (3H，s，29-CH_3)，0.81 (3H，d，J = 6.4 Hz，30-CH_3)，11.95 (1H，s，COOH)；^{13}C NMR (DMSO-d_6，125 MHz) δ：38.3 (C-1)，27.1 (C-2)，76.9 (C-3)，38.6 (C-4)，54.8 (C-5)，18.1 (C-6)，32.8 (C-7)，46.9 (C-9)，36.4 (C-10)，22.9 (C-11)，124.6 (C-12)，138.3 (C-13)，41.7 (C-8，14)，27.6 (C-15)，23.9 (C-16)，47.1 (C-17)，52.4 (C-18)，38.5 (C-19)，38.4 (C-20)，30.2 (C-21)，36.6 (C-22)，28.3 (C-23)，15.3 (C-24)，16.2 (C-25)，17.1 (C-26)，23.3 (C-27)，178.4 (C-28)，16.9 (C-29)，21.1 (C-30)。以上数据与文献(张旋和俞桂新，2020) 报道的基本一致，故鉴定为熊果酸。

化合物**17**：白色针状晶体，m.p. 264～265 ℃，Liebermann-Burchard 反应为阳性。（+）HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*: 427.393 1 $[M+H]^+$(计算相对分子质量 427.394 0)，对应的分子式为 $C_{30}H_{51}O^+$。^1H NMR (CDCl$_3$，500 MHz) δ：1.96 (1H，m)，1.20～1.80 (23H，m)， 0.88 (3H，d，J = 6.5 Hz，CH_3-23)，0.72 (3H，s，CH_3-24)，0.87 (3H，s，CH_3-25)，1.00 (6H，s，CH_3-26，29)，1.05 (3H，s，CH_3-27)，1.18 (3H，s，CH_3-28)，0.95 (3H，s，CH_3-30)；^{13}C NMR (CDCl$_3$，125 MHz) δ：22.3 (C-1)，41.6 (C-2)，213.4 (C-3)，58.2 (C-4)，42.1 (C-5)，41.2 (C-6)，18.6 (C-7)，53.0 (C-8)，37.4 (C-9)，59.4 (C-10)，35.3 (C-11)，30.0 (C-12)，39.2 (C-13)，38.2 (C-14)，32.4 (C-15)，35.9 (C-16)，30.4 (C-17)，42.7 (C-18)，35.6 (C-19)，28.1 (C-20)，32.7 (C-21)，39.6 (C-22)，14.6 (C-23)，6.8 (C-24)，18.2 (C-25)，17.9 (C-26)，20.2 (C-27)，31.7 (C-28)，35.0 (C-29)，32.0 (C-30)。以上数据与文献(胡粉青等, 2023)报道的基本一致，故鉴定为木栓酮。

化合物**18**：白色粉末，（+）HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*：427.393 1 $[M+H]^+$（计算相对分子质量 427.394 0），其对应的分子式为 $C_{30}H_{51}O^+$。^1H NMR (CDCl$_3$，500 MHz) δ：5.13 (1H，t，J = 3.6 Hz，H-12)，3.22 (1H，dd，J = 11.0，5.2 Hz，H-3)， 1.04 (3H，s，CH_3-23)，1.02 (3H，s，CH_3-24)，1.07 (3H，s, CH_3-25)，0.80 (3H，s, CH_3-26)，0.91 (3H，s, CH_3-27)，0.79 (3H，s, CH_3-28)，0.99 (3H，d，J = 7.0 Hz, CH_3-29)，0.95 (3H，d，J = 7.0 Hz, CH_3-30)；^{13}C NMR (CDCl$_3$，125 MHz) δ：38.8 (C-1)，27.2 (C-2)，79.0 (C-3)，39.2 (C-4)，55.3 (C-5)，18.4 (C-6)，32.9 (C-7)，40.0 (C-8)，47.7 (C-9)，36.9 (C-10)，23.2 (C-11)，124.4 (C-12)，139.6 (C-13)，42.1 (C-14)，28.5 (C-15)，26.6 (C-16)，33.8 (C-17)，59.1 (C-18)，39.7 (C-19)，39.6 (C-20)，31.3 (C-21)，41.5 (C-22)，28.2 (C-23)，15.6 (C-24)，15.7 (C-25)，16.9 (C-26)，23.3 (C-27)，

28.8 (C-28)，17.5 (C-29)，21.4 (C-30)。以上数据与文献(刘芳等, 2021) 报道的基本一致，故鉴定为α-香树脂醇。

化合物**19**：白色粉末。(+) HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 *m/z*：687.371 1 $[M+Na]^+$ (计算相对分子质量 687.372 0)，结合氢碳谱数据推测其分子式为 $C_{36}H_{56}O_{10}Na^+$。^1H NMR（DMSO-d_6，500 MHz）δ：1.43 (2H，dd，J = 13.2，3.0 Hz，H-1)，2.55 (1H，d，J = 13.0 Hz，H-1)，4.48 (2H，dd，J = 8.9，2.7 Hz，H-2)，4.22 (1H，d，J = 9.0 Hz，H-3)，1.93 (1H， m，H-5)，5.05 (1H，m，H-6)，1.80（1H，d，J = 13.0 Hz，H-7），2.34（1H，m，H-9）， 5.94（1H，d，J = 10.0 Hz，H-11），6.59 (1H，dd，J = 10.0，2.3 Hz，H-12)，0.95（2H，d，J = 12.5 Hz，H-15），2.67（2H，m，H-16），2.19（2H，m，H-19），2.22（1H，m，H-21），2.69（1H，m，H-21），1.28（1H，m，H-22），1.67（1H，m，H-22），4.12（1H，d，J = 11 Hz，H-23），4.40（1H，d，J = 11 Hz，H-23），1.74（3H，s，H-24），1.64（3H，s，H-25），1.61（3H，s，H-26），0.96（3H，s，H-27），0.84（3H，s，H-29），0.81（3H，s，H-30），6.20 (1H，d，J = 8.6 Hz，Glc-1′)，4.10 (1H，m，Glc-2′)，4.24 (1H，t，J = 8.5 Hz，Glc-3′)，4.15 (1H，t，J = 8.4 Hz，Glc-4′)，3.95 (1H，m，Glc-5′)，4.21 (1H，m，J = 9.1 Hz，Glc-6′)，4.35 (1H，m，Glc-6′)； ^{13}C NMR (DMSO-d_6，125 MHz) δ: 36.1 (C-1)，69.2 (C-2)，78.4 (C-3)，44.0 (C-4)，49.1 (C-5)，66.8 (C-6)，41.0 (C-7)，42.6 (C-8)，55.2 (C-9)，38.2 (C-10)，127.6 (C-11)，126.2 (C-12)，137.4 (C-13)，47.5 (C-14)，25.6 (C-15)，49.0 (C-16)，48.0 (C-17)，132.4 (C-18)，32.5 (C-19)，33.0 (C-20)， 41.5 (C-21)，37.4 (C-22)，66.4 (C-23)，17.2 (C-24)，21.5 (C-25)，17.9 (C-26)，20.3 (C-27)，176.0 (C-28)，32.1 (C-29)，24.6 (C-30)，96.6 (C-1′)，74.4 (C-2′)，78.9 (C-3′)，71.6 (C-4′)，79.7 (C-5′)，62.7 (C-6′)。化合物经酸水解实验确定了其中的糖为 D-葡萄糖。以上数据与文献(Qi et al.，2010) 报道的基本一致，故鉴定为 Harprogenin-28-*β*-D-glucopyranosylester。

2.2 NO 抑制活性

结果如表 1 所示，化合物 (**6-10**，**12**，**15**)在测试浓度(10，40 μmol·L^{-1})下均不影响 RAW264.7 细胞存活率(存活率达 95%以上)。进一步的实验发现化合物 **12** 对 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞释放 NO 有显著的抑制作用，其半抑制浓度 IC_{50} 值为（18.2± 0.1 ）μmol·L^{-1} [阳性对照地塞米松 IC_{50} 为(2.5± 0.2) μmol·L^{-1}]，其他化合物没有抑制作用 (IC_{50} ＞40 μmol·L^{-1})。

表 1. 化合物 6～10、12、15 对脂多糖诱导巨噬细胞 RAW 246.7 产生 NO 的抑制活性 [a]

Table 1. Inhibitory activity on NO of **6～10**，**12**，and **15** in LPS-induced RAW 264.7 cells [a]

化合物 Compound	半数抑制浓度 IC_{50} (μmol・L^{-1})	细胞活力 Cell viability
6	>40	96.2±1.1
7	>40	95.4±1.6
8	>40	96.8±2.6
9	>40	99.1±2.3
10	>40	96.9±1.9
12	18.2± 0.1*	97.3±1.5
15	>40	97.6±1.7
地塞米松 Dexamethasone	2.5± 0.2**	98.5±1.2

注：[a] 与 LPS 对照组相比：* 表示 P<0.05 和** 表示 P<0.01；地塞米松为阳性对照。

Note：[a] *vs* LPS control group: * indicates P< 0.05 and ** indicates P<0.01; Dexamethasone was used as a positive control.

3 讨论与结论

本研究针对该属植物含大量酸性成分的特点，综合运用 Sephadex LH-20，DiaolHP20SS，Toyopearl HW-40F，Toyopearl Butyl-650C，MCI-gel CH P20 等这些对样品死吸附少的分离材料对羊开口乙醇提取物进行分离，从中分离鉴定了 12 个酚类化合物，5 个三萜类化合物，以及 2 个其他类化合物。其中，化合物 **1**−**5**，**7**−**9**，**11**−**17**，**19** 为首次从该植物中分离得到，化合物 **6** 和化合物 **9** 为首次从野牡丹属植物中分离得到。其中的酚类成分与文献（唐铁鑫等，2016）中应用高效液相色谱-紫外二极管阵列检测-电喷雾串联质谱法测得羊开口主要含没食子酸及其衍生物、(表)儿茶素及其衍生物基本一致。化学成分的研究结果丰富了羊开口的化合物库，为该种药材的深度开发利用提供了物质基础。

羊开口在临床上广泛应用于各种炎症相关疾病的治疗，这与该药材含有抗炎活性成分密切相关。已有的研究发现化合物 **12**（原儿茶醛）具有良好的抗炎活性，在本次研究中得以进一步证实，其涉及的抗炎机制可能与抑制白细胞介素-6（IL-6）、白细胞介素-1β（IL-1β）、肿瘤坏死因子α（TNF-α）炎症因子分泌和 NO 的释放有关（邱路雅等，2022）。此外，已有报道化合物 **3** 主要通过抑制 IL-6、IL-1β、TNF-α等炎症细胞因子分泌；调节 iNOS、核转录因子-xB (NF-xB)及 COX-2 等与炎症细胞因子相关酶基因和蛋白的表达；调节 Toll 样受体(TLRs)下游通路、Notch 通路和介导炎症反应的丝裂原激活蛋白激酶（MAPK）信号转导通路来发挥抗炎作用（文伟等，2017）。化合物 **11** 通过抑制 TNF-α、IL-1β和 IL-6 mRNA 的表达及 NO 的分泌；阻断 TNF 信号通路及其下游 NF-xB 信号通路来发挥抗炎作用（张宇欣，2023）。化合物 **16** 可通过调控炎症细胞因子的分泌；调控 TLR4、MAPK、NF-*k*B 等信号通路；介导炎症小体的形成来发挥抗炎作用(张喜闻等, 2024)。化合物 **17** 可通过抑制 NO 的释放来发挥抗炎作用(赵晨星等, 2017)。以上抗炎活性成分的存在印证了羊开口在民间及现代临床上应用的科学性。另外虽然本研究中的鞣花酸糖苷 **7**−**10** 没有抗炎活性，但它的苷元鞣花酸可降低 TNF-a、IL-6、IL-1β、IL-18 的水平，抑制诱导型一氧化氮合酶(iNOS)、环氧化酶、NO 及前列腺素 E2 (PGE2)的表达而显示出抗炎活性，说明糖单元对它的抗炎活性没有增效作用（夏铭隆等，2023），这为该类成分抗炎药的研发指明了方向。

综上所述，本研究进一步揭示了羊开口的化学成分及其生物活性，为后期先导化合物的发现及抗炎药的研发提供了物质基础和理论依据。

参考文献

BAI HY, ZHAO C, SUN YJ, et al., 2024. Chemical constituents from *Diphylleia sinensis* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs , 55(2): 366-373. [白红云，赵晨，孙彦君，等，2024. 窝儿七的化学成分研究［J]. 中草药，55(2)：366-373.]

CHANG Y, LIANG X, HUANG Y, et al., 2023. Triterpenoids from the aerial part of *Rabdosia stracheyi* [J]. Journal of Guangxi Normal University（Natural Science Edition）, 41(4): 158–164. [常燕玲，梁晓琴，黄艳，等, 2023. 长叶香茶菜中的三萜类化合物［J］. 广西师范大学学报(自然科学版)，41(4)：158-164.]

Editorial Committee of the Flora of China of Chinese Academy of Sciences, 1984 . Flora Republicae Popularis Sinicae [M]. Beijing: Science Press, 53(1): 154–155. [中国科学院中国植物志编辑委员会，1984. 中国植物志[M]. 北京：科学出版社，53(1)：154-155.]

Food and drug administration of Guangxi Zhuang autonomous region, 2014. Quality standard of Yao medicinal materials of Guangxi Zhuang autonomous region [M]. Nanning: Guangxi Science and Technology Press: 102. [广西壮族自治区食品药品监督管理局，2014. 广西壮族自治区瑶药材质量标准[M]. 南宁：广西科技出版社：102.]

GAN ML, ZHU CG, ZHANG YL, et al., 2010. Constituents from a water-soluble portion of ethanolic extract of *Iodes cirrhosa* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 35 (4): 456–467. [甘茂罗，朱承根，张艳玲，等，2010. 微花藤乙醇提取物水溶性部位的化学成

分[J]．中国中药杂志，35(4)：456-467．]
HE RJ, LI J, HUANG YL, et al., 2021. Structural characterization and assessment of anti-inflammatory and anti-tyrosinase activities of polyphenols from *Melastoma normale* [J]. Molecules, 26: 3913.
HU FQ, ZHAO JF, MA LJ, et al., 2023. Study on the chemical constituents of rhizomes of *Pouzolzia sanguinea* (Bl.) Merr [J]. Chinese Journal of Ethnomedicine and Ethnopharm, 32(4): 22–26. [胡粉青，赵家福，马丽娟，等，2023．红雾水葛根茎化学成分研究[J]．中国民族民间医药，32(4)：22-26．]
HUANG RS, 2015. Selection and edition of Zhuang medicine [M]. Nanning: Guangxi Science and Technology Press: 115–116．[黄瑞松，2015．壮药选编[M]．南宁:广西科技出版社:115-116．]
JIANG SJ, ZHONG XQ, LV GR, et al., 2010. Textual research on the name and practice of "Yangkaikou" [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 41(9): 1555–1557. [蒋受军，钟小清，吕高荣，等，2010. 羊开口药材的名实考证[J]. 中草药，41(9):1555-1557.]
LE HT, HA DT, MINH CTA, et al., 2012. Constituents from the stem barks of *Canarium bengalense* with cytoprotective activity against hydrogen peroxide-induced hepatotoxicity [J]. Archives of Pharmacal Research, 35(1): 87–92.
LI S, CHEN RY, YU DQ, 2008. Study on chemical consituents of *Myricariapaniculatal* (Ⅱ) [J], Chinese Traditional and Herbal Drugs, 39 (10): 1459–1461. [李帅，陈若芸，于德泉，2008．三春水柏枝化学成分的研究(Ⅱ)[J]．中草药，39(10)：1459-1461．]
LIU F, GUO YP, LIU B, et al., 2021. Isolation and identification of chemical constituents of ethyl acetate extraction layer from *Buddleja officinalis* Maxim [J]. Journal of Kunming Medical University, 42 (8): 31–34. [刘芳，郭蕴苹，柳波，等，2021. 密蒙花乙酸乙酯萃取层化学成分的分离与鉴定[J]. 昆明医科大学学报，42（8）：31-34.]
LIU W, LI MX, WANG JL, et al., 2017. Structural identification of phenolic constituents from *Phyllanthus emblica* L. and their inhibitory activity on α-glucosidase [J]. Modern Food Science and Technology, 33 (12): 50–55. [刘伟，李明玺，王俊龙，等，2017. 余甘子酚类成分及其抑制 *α*-葡萄糖苷酶活性的研究[J]. 现代食品科技，33(12)：50-55.]
LV SS, YUAN Y, MENG H, et al., 2020. Polyphenols constituents from leaves of *terminalia mantaly* [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 43 (2): 350–353. [吕闪闪，原源，孟慧，等，2020. 小叶榄仁叶中多酚类化学成分研究[J]. 中药材，43(2)：350-353.]
NAHRSTEDT A, LECHTENBERG M, BRINKER A, et al., 1993. 4-Hydroxymandelonitrile glucosides, dhurrin in *Suckleya suckleyana* and taxiphyllin in *Girgensohnia oppositiflora* (Chenopodiaceae) [J]. Phytochemistry, 33 (4): 847–850.
QI J, LI N, ZHOU J, et al., 2010. Isolation and anti-inflammatory activity evaluation of triterpenoids and a monoterpenoid glycoside from *Harpagophytum procumbens* [J]. Planta Medica, 76 (16):1892–1896.
QIU JY, ZONG CF, LI PH, et al., 2021. Ellagic acid (EA), a tannin was isolated from *Eucalyptus citriodora* leaves and its anti-inflammatory activity [J]. Medicinal Chemistry Research, 30 (12): 2277–2288.
QIU LY, YANG G, JIN Q, et al., 2022. Chemical constituents from rhizoma of *Acorus tatarinowii* and its anti-inflammatory activity [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 53(15): 4617-4624. [邱路雅，杨刚，金琼，等，2022. 石菖蒲根茎化学成分及抗炎活性研究[J]. 中草药，53 (15): 4617-4624.]
SAKUSHIMA A, COŞKUN M, MAOKA T, et al., 1995. Hydroxybenzoic acids from *Boreava orientalis* [J]. Phytochemistry, 40 (1): 257–261.

SHI ZY, DUAN XY, WANG FQ, et al., 2024. Maydistacins A-G, terpestacin-type sesterterpenoids with anti-inflammatory activity from the Phytopathogenic Fungus *Bipolaris maydis* [J]. Journal of Natural Products, 87 (1): 68–76.
SI XY, WANG YF, HE RJ, et al., 2023. Chemical constituents from leaves of *Castanopsis lamontii* and its tyrosinase inhibitory activities [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 54 (19): 6214–6219. [司晓燕，王亚凤，何瑞杰，等，2023. 鹿角锥叶的化学成分及其酪氨酸酶抑制活性研究[J]. 中草药, 54(19)：6214-6219.]
SU J, FENG Y, LIN B, et al., 2021. Isolation and identification of chemical constituents from *Acanthopanax senticosus* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 52 (16): 4783–4788. [粟杰，冯艳，林炳锋，等，2021. 刺五加化学成分的分离与鉴定[J]. 中草药，52(16)：4783-4788.]
SUBEKI, MATSUURA H, TAKAHASHI K, et al., 2005. Anti-babesial and anti-plasmodial compounds from *Phyllanthus niruri* [J]. Journal of Natural Products, 68 (4): 537–539.
TAKASHI T, TATSUYA NS, TOSHIHISA U, et al., 2007. Facile discrimination of aldose enantiomers by Reversed-Phase HPLC [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 55 (6): 899–901.
TANG TX, ZhENG H, LIU Y, et al., 2016. Determination of water extracts of *Melastoma candidum* and *Melastoma normale* by HPLC-DAD-ESI-MS/MS [J]. Strait Pharmaceutical Journal, 28 (10): 45–48.[唐铁鑫，郑恒，刘燕，等，2016. 野牡丹和羊开口水提液中化学成分的 HPLC－DAD－ESI－MS/MS 分析[J]. 海峡药学，28(10)： 45-48.]
WANG CG, 2018. Studies on the chemical constituents of the radix and rhizome of *Melastomus normale* and their bioactivities [D]. Guilin: Guangxi Normal University:1−90. [王春姑，2018. 羊开口化学成分及生物活性的研究[D]. 桂林：广西师范大学：1−90.]
WEN W, CAI SX, HUANG JA, 2017. Researcli progress on anti-inflammatory effect and meclianism of active components of tea [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(10): 3925-3930. [文伟，蔡淑娴，黄建安, 2017. 茶叶活性成分的抗炎作用及其机制研究进展[J]. 食品安全质量检测学报，8(10):3925-3930.]
XIA KY, ZHANG CL, CAO ZY, et al., 2019. Chemical constituents from *Corolla abelmoschi* [J]. Strait Pharmaceutical Journal, 31 (9): 58–61. [夏昆瑜，张春磊，曹征宇，等，2019. 黄蜀葵花的化学成分研究[J]. 海峡药学，31(9)：58-61.]
XIA ML, YIN YX, XIAO YT, et al., 2023. Research progress on physiological functions of ellagic acid and its application in animal production [J]. Feed Research, 46 (11): 149-154. [夏铭隆，尹业鑫，肖银涛，等，2023. 鞣花酸的生理功能及其在动物生产中的应用研究进展[J]. 饲料研究, 46(11):149-154.]
YOSHIDA T, YOKOYAMA KI, NAMBA O, et al., 1991. Tannins and related polyphenols of *Euphorbiaceous* plants. VII. Tirucallins A, B and Euphorbin F, monomeric and dimeric ellagitannins from *Euphorbia tirucalli* L [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 39 (5): 1137–1143.
YUAN JZ, SUN QS, 1999. Isolation and identification of a new triterpene derivative from *Quercus aliena Blume* [J]. Chinese Journal of Medicinal Chemistry, 9 (3): 216-217. [袁久志，孙启时，1999. 槲栎叶中新三萜衍生物的分离与结构鉴定[J]. 中国药物化学杂志，9(3)：216-217.]
YUTAKA, W, TSUYOSHI U, SATOE Y, et al., 2013. Regioselective functionalization of unprotected myo-inositol by electrophilic substitution [J]. Tetrahedron, 69 (23): 4657–4664.
ZENG Y, HUANG HN, JIANG L, et al., 2023. Chemical constituents from *Galiumaparine* and

their anti-viruses activities [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 45 (10): 3290–3296. [曾瑜，黄海宁，蒋莉，等，2023. 八仙草化学成分及其抗病毒活性[J]. 中成药，45(10)：3290-3296.]

ZHANG CH, XU QL, ZENG L, et al., 2020. Chemical constituents from leaves of *Dendrobium officinale* [J]. Forestry and Environmental Science, 36 (3): 30-34. [张春花，徐巧林，曾雷，等，2020. 铁皮石斛叶的化学成分研究[J]. 林业与环境科学，36(3)：30-34.]

ZHANG X, CHUO GX, 2020. Study on chemical constituents of *Patrinia scabiosaefolia* [J]. Natural Product Research and Development, 32 (5): 783–791. [张旋，俞桂新，2020. 黄花败酱化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发，32(5)：783-791.]

ZHANG XW, WANG M, LI X, et al., 2024. Physiological function of ursolic acid and its potential application value in animal production [J]. Chinese Journal of Animal Nutrition，36(7):4213-4221. [张喜闻，王敏, 李响，等，2024. 熊果酸的生理功能及其在动物生产中的潜在应用价值[J]. 动物营养学报，36(7):4213-4221.]

ZHANG YX， 2023. Study of anti-inflammatory effect of low toxicity polyphenols and its molecular mechanism based on the LPS-induced RAW264.7 cell inflammation model [D]. Harbin: Harbin University of Commerce: 1–81. [张宇欣，2023. 基于 LPS 诱导的 RAW264.7 细胞炎症模型研究低毒性多酚类化合物抗炎作用及其分子机制[D]. 哈尔滨：哈尔滨商业大学：1-81.]

ZHAO CX, DAI WF, LI BC, et al., 2017. Chemical constituents from *gochnatia decora* barks and their antiinflammatory activities [J]. Journal of Tropical and Subtropical Botany, 25(4): 394-398. [赵晨星, 戴伟锋, 李宝才, 等, 2017. 白菊木树皮的化学成分及其抗炎活性研究[J]. 热带亚热带植物学报, 25(4):394-398.]

ZHAO LQ, ZHANG XP, ZHANG CF, et al., 2012. Separation and identification of chemical constituents in *Fallopia aubertii* stems and leaves [J]. Food Science, 33 (7): 1–5. [赵利琴，张小平，张朝凤，2012. 木藤蓼化学成分的分离鉴定[J]. 食品科学，33(7)：1-5.]

ZHENG WJ, REN YS, WU ML, et al., 2021. A review of the traditional uses, phytochemistry and biological activities of the *Melastoma genus* [J]. Journal of Ethnopharmacology, 264: 113322.

ZOU JM, ZHONGg XQ, LU GR, et al., 2011. Selection and compilation of characteristic Chinese herbal medicine resources in Guangxi[M]. Beijing: Science Press: 273–274. [邹节明，钟小清，吕高荣，等，2011. 广西特色中草药资源选编[M]. 北京:科学出版社:273-274.]